11 Veröffentlichungsnummer:

D-6100 Darmstadt (DE)

0031397 A1

12)	EUROPÄISCHE	PATENTANMELDUNG
(12)	EUNUPAISURE	PAIGNIANNELUUN

(2) Anmeldenummer: 80104458.7

(5) Int. CL³: **C 09 D 3/80**, C 08 L 33/14, C 08 F 20/38

- 2 Anmeldetag: 29.07.80
- 30 Priorität: 10.11.79 DE 2945549 7 Anmelder: Röhm GmbH, Kirschenallee,
- Weröffentlichungstag der Anmeldung: 08.07.81 Patentblatt 81/27
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SF
- Erfinder: Quis, Peter, Dr., Pfannmüllerweg 26, D-6100 Darmstadt-Neu-Kranichstein (DE) Erfinder: Schroth, Theodor, Rheinstrasse 23, D-6097 Trebur (DE)
- Signification of the state of t
- Die Erfindung betrifft flüssige, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UV-Initiators härtbare Überzugs- und Bindemittel, die aus wenigstens einem Oligomeren erhältlich durch Addition von Schwefelwasserstoff oder von Bisoder Polymer-Kaptanen an Polyacrylverbindungen bestehen.

EP 0 031 397 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT sishe Titelseite

Flüssiges, durch UV-Strahlung härtbares Überzugs- und Bindemittel

5 Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen, durch UV-Strahlung härtbaren Überzugs- und Bindemittel. Bindemittel dieser Art werden in Druckfarben, Lacken und anderen Oberzugsmischungen verwendet, weil sie gegenüber den herkömmlichen, lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmischungen eine Reihe von Vorzügen haben. Da sie frei von organischen Lösungsmitteln sind und als Bindemittel nur hochsiedende, flüssige Verbindungen enthalten, sind sie geruchlos, nicht feuergefährlich und erfordern keine Vorrichtungen zum Absaugen von Dämpfen bei der Härtung.

15

20

10

Bekannte Bindemittel dieser Art sind ungesättigte Oligomere, die als styrolfreie Polyesterharze, Urethan-acrylate und Epoxy-acrylate bezeichnet werden. Urethan-acrylate entstehen bei der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkylacrylaten. In analoger Weise lassen sich niedrigmolekulare Epoxidharze mit Acrylsäure zu Epoxy-acrylaten umsetzen. In allen Fällen erhält man Oligomere mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 1000 oder mehr und mit einer oder mehreren polymerisierbaren Kohlenstoffdoppelbindungen pro Molekül. Bei der Einwirkung von UV-Strahlung in Gegenwart von geeigneten Beschleunigern tritt durch Polymerisation der ungesättigten Gruppen Härtung ein.

Die bekannten UV-härtbaren Bindemittel haben Nachteile, die ihre Anwendung begrenzen. Größtenteils handelt es sich um feste oder hochviskose Harze, die nicht allein als Bindemittel verwendet werden können; man muß sie zusammen mit flüssigen niedermolekularen Monomeren einsetzen. Ein weiterer Nachteil ist der verhältnismäßig hohe Preis, der auf die Anwendung teurer Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. Einige dieser Harze sind nicht völlig farblos oder sie vergilben allmählich im ausgehärteten Zustand, was beispielsweise bei der Verwendung als Klarlack störend ist.

Man hat daher nach anderen Reaktionstypen gesucht, mit denen sich ungesättigte Oligomere auf einfache Weise aufbauen lassen. In der US-PS 2 759 913 wird die Polyaddition von Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen an 15 Verbindungen mit mehreren aktivierten Doppelbindungen beschrieben. Zu den Verbindungen mit mehreren reaktiven Wasserstoffatomen zählen solche, die zwei oder mehr Amino-, Amido-, Hydroxy- oder Merkapto-Gruppen oder an Kohlenstoffatome gebundene aktivierte Wasserstoffatome enthalten. Als Ver-20 bindungen mit mehreren aktivierten Kohlenstoffdoppelbindungen werden hauptsächlich Acrylderivate von mehrfunktionellen Verbindungen, beispielsweise Diester von Glykolen oder Diamide von Diaminen, genannt. Im allgemeinen 25 werden die Ausgangsstoffe in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, so daß lineare oder verzweigte Polymere ohne ungesättigte Gruppen entstehen. Erst bei einem stöchiometrischen Oberschuß der ungesättigten Komponente könnten nach diesem Verfahrensprinzip auch ungesättigte, polymerisierbare 30 Oligomere entstehen.

5

Ein Beispiel für derartige Oligomere sind die strahlungshärtbaren Additionsprodukte gemäß der DE-OS 23 46 424. Sie werden durch Michael-Addition von Aminen an mehrfach ungesättigte Acrylverbindungen hergestellt, wobei das stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß an jedes Molekül der mehrfach ungesättigten Acrylverbindung im Mittel ein Amin-Molekül addiert wird. Ziel dieses Vorgehens ist nicht die Oligomerisierung, sondern die Einführung von tertiären Aminogruppen, die einen vorteilhaften Einfluß auf das Polymerisationsverhalten ausüben sollen. Es wird ausdrücklich davor gewarnt, höher funktionelle Amine, insbesondere solche mit höheren Molekulargewichten, mit einem stöchiometrischen Überschuß der Polyacrylverbindung umzusetzen, da die erhaltenen Produkte häufig fest und daher nur schwer anzuwenden sind. Daher sind mehrfach ungesättigte flüssige Oligomere nach diesem Umsetzungsprinzip nicht zugänglich.

20

5

10

15

*

25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssige, durch UV-Strahlung härtbare Überzugs- und Bindemittel mit einer anwendungstechnisch günstigen Viskosität aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen herzustellen, wobei durch einen hohen Gehalt an ungesättigten Gruppen eine schnelle und vollständige Härtung durch UV-Strahlung erreichbar ist. Das Bindemittel soll farblos sein und auch nach der Härtung nicht vergilben. Weitere Voraussetzungen für den Einsatz als strahlungshärtendes Bindemittel ist Geruchlosigkeit und eine geringe bzw. völlig fehlende Flüchtigkeit.

Die Überzugs- und Bindemittel gemäß dem Hauptanspruch erfüllen

diese Forderungen. Durch die Beschränkung auf einen engen Molekulargewichtsbereich sind sie bei Raumtemperatur flüssig umd verhältnismäßig niedrigviskos. Die niedrige Viskosität ist u.a. auf den verhältnismäßig unpolaren Charakter der Verbindungen zurückzuführen, während stärker polare Oligomere, an deren Aufbau Hydroxyl-, Amino-, Amido- oder Urethan-Gruppen beteiligt sind, die durch Wasserstoff-Brückenbildung oder Dipolwirkung stärkere zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte entfalten, höherviskos oder fest sind.

10

15

20

5

niedriges Doppelbindungsäquivalentgewicht begründet.

Darunter wird der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Zahl der ungesättigten Gruppen je Molekül verstanden.

Im Falle, daß die Überzugs- und Bindemittel aus einem Gemisch von mehreren der formelmäßig gekennzeichneten Verbindungen besteht, wird der Quotient aus dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem darauf berechneten mittleren Gehalt an Doppelbindungen ermittelt. Das Doppelbindungsäquivalentgewicht liegt unter 500 und vorzugsweise zwischen 120 und 250.

Die gute Härtbarkeit durch UV-Strahlung ist durch ein

Die neuen Überzugs- und Bindemittel enthalten wenigstens ein Oligomeres der Formel

25

30

$$(\text{CH}_2 = \text{CH-CO-O})_m \text{RO-CO-C}_2 \text{H}_4 - (\text{S-R'})_n \left[\text{S-C}_2 \text{H}_4 - \text{CO-OR} \left(\text{O-CO-CH=CH}_2 \right)_m \right]_p$$

worin n = 0 oder 1,

m und p ganze Zahlen von 1 bis 3 sind mit der Einschränkung, daß $p = p^n$ ist,

R einen (m+1)-wertigen aliphatischen Rest

mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

R' einen (p+1)-wertigen organischen Rest mit
einem Molekulargewicht von 28 bis 600
bedeuten

5

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000.

Die Oligomeren werden hergestellt durch die Addition von

Schwefelwasserstoff oder von Bis- oder Polymerkaptanen der
Formel

wobei R' und p die oben genannte Bedeutung haben, an Polyacrylverbindungen der Formel

$$(CH_2 = CH - CO - O)_{m+1}R$$

20

25

Wenn Schwefelwasserstoff eingesetzt wird, ist n=0, d.h. es ist keine Gruppe (S-R') vorhanden. Für diesen Fall gilt p=1. Einen größeren Wert als 1 kann p nur haben, wenn für die Bildung des Oligomeren ein mehr als zweiwertiges Merkaptan eingesetzt wird. Dieser Sachverhalt wird durch die Bedingung $p=p^n$ ausgedrückt, wonach p nur dann einen von 1 abweichenden Wert haben kann, wenn n=1 ist.

多

Schwefelwasserstoff ist die bevorzugte Bildungskomponente für die neuen Oligomeren. Da er bei der Umsetzung mit der Polyacrylverbindung unter der Einwirkung eines basischen Katalysators schnell und vollständig gebunden wird, hat das

n

Umsetzungsprodukt keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, zumindest wenn es nach der Umsetzung noch einige Zeit in der Wärme einer Vakuumbehandlung unterzogen worden ist.

5 Zwei- oder mehrfunktionelle Merkaptane als Bildungskomponente für die Oligomeren haben gegenüber Schwefelwasserstoff den Vorteil, daß sie leichter und genauer dosiert werden können, jedoch den Nachteil eines höheren Preises. Vorzugsweise werden Di- oder Polymerkaptane eingesetzt, worin R' ein 10 aliphatischer, bifunktioneller Rest ist. Es kann sich um einen reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest handeln, beispielsweise einen Butylenrest. Bevorzugt werden jedoch solche Reste R', die mehrere aliphatische Kohlenwasserstoffreste enthalten, welche untereinander durch Ather- (-0-) 15 oder Estergruppen (-CO-O-) verknüpft sind. Die Merkaptogruppen sind in diesem Fall jeweils an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden. Beispiele für geeignete Bis- und Polymerkaptane sind

20	Dithioglykol		
	Butylen-dithioglykol		
	2,2'-Dimerkapto-diäthyläther		
	Glykol-dimerkaptoacetat		
	Glykol-dimerkaptopropionat		
25	Trimethyloläthan-trithioglykolat		
•	Trimethyloläthan-trimerkaptopropionat		
•	Trimethylolpropan-trithioglykolat		
	Trimethylolpropan-trimerkaptopropionat		
	Pentaerythrit-tetrathioglykolat		
30	Pentaerythrit-tetramerkaptopropionat.		

Die Reste R' haben ein Molekulargewicht von wenigstens 28 und höchstens 600. Bei den letzteren kann es sich beispiels-weise um Polyäther- oder Polyester-Ketten handeln. Es kann vorkommen, daß nicht sämtliche Merkaptogruppen eines höherfunktionellen Merkaptans bei der Bildung des Oligomeren mit einer ungesättigten Acrylgruppe reagieren. In diesem Fall enthält der Rest R' noch eine oder mehrere freie Merkaptogruppen.

Die Bildung des Oligomeren findet unter der Einwirkung von

10

15

20

25

5

basischen Katalysatoren unter milden Bedingungen statt. Umsetzungstemperaturen von 20 bis 70° sind im allgemeinen gut geeignet. Als basische Katalysatoren können z.B. 0,05 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches) an Natrium- oder Kaliumhydroxid (in alkoholischer Lösung) oder tertiäre aliphatische Amine, wie Triäthylamin oder Tributylamin eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, den Katalysator nach der Umsetzung durch eine äquivalente Menge einer Säure, wie z.B. Phosphorsäure, zu neutralisieren oder, im Falle von niedrigsiedenden Aminen, durch Entgasen im Vakuum zu verflüchtigen. Bei der Umsetzung legt man vorzugsweise die Polyacrylverbindung in dem Umsetzungsgefäß vor und leitet den gasförmigen Schwefelwasserstoff bei der Reaktionstemperatur ein bzw. setzt das Merkaptan allmählich zu. Bei dieser Arbeitsweise ist stets ein Überschuß der Polyacrylverbindung vorhanden, so daß die Merkaptogruppen schnell durch die ungesättigten Gruppen der Polyacrylverbindung abgesättigt werden können. Erst mit fortschreitender Umsetzung wird häufiger der Fall eintreten, daß eine Merkaptogruppe mit

einer Acrylgruppe eines bereits gebildeten Oligomermoleküls

reagiert. Neben den formelmäßig dargestellten Oligomeren findet sich daher in der Regel ein gewisser Anteil von höheren Oligomeren. Häufig enthält das Umsetzungsprodukt mehrere verschiedene der formelmäßig dargestellten Oligomeren.

5

Die Polyacrylverbindungen der Formel

$$(CH_2 = CH - CO - O)_{m+1}R$$

sind Ester der Acrylsäure von 2 bis 4-wertigen aliphatischen 10 Alkoholen oder Atheralkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dazu gehören Athylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2- oder 1.4-Butylenglykol, Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und andere. Die im Handel erhältlichen mehrfunktionellen Acrylester sind als technische 15 Produkte häufig Gemische von verschiedenen Estern. Bei den Estern von drei- oder mehrfunktionellen Alkoholen sind manchmal nicht sämtliche Hydroxylgruppen verestert. Die mehrfunktionellen Acrylester werden mit dem Schwefelwasserstoff oder dem mehrfunktionellen Merkaptan in einem Molverhältnis 20 umgesetzt, daß auf jedes Aquivalent des an Schwefel gebundenen Wasserstoffes wenigstens 1 Mol des mehrfunktionellen Acrylesters entfällt. Ein begrenzter Überschuß des mehrfunktionellen Acrylesters ist nicht von Nachteil, weil das Doppelbindungsäquivalentgewicht des Bindemittels herabgesetzt, 25 die Viskosität erniedrigt und die Bildung von höheren Kondensationsprodukten unterdrückt wird. Der Anteil an nicht umgesetzten mehrfunktionellen Acrylestern in dem Bindemittel kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-% betragen. Sofern diese 30 Ester flüchtig sind und einen störenden Eigengeruch haben,

sollte ihr Anteil deutlich unter dieser Grenze gehalten werden.

Die formelmäßig gekennzeichneten Oligomeren haben ein Molekulargewicht zwischen 370 und 1000. Oligomere von höherem Molekulargewicht sind hochviskos oder fest und deshalb als Bindemittel nicht geeignet. Die erfindungsgemäßen Überzugs- und Bindemittel sind bei Raumtemperatur flüssig; ihre Viskosität bei 20°C soll 100.000 mPa s nicht überschreiten. Die bevorzugte Viskosität beträgt 5000 bis 70.000 mPa s bei 20°C, gemessen mit einem Rotations-Viskosimeter.

Für die Aushärtung der neuen Überzugs- und Bindemittel unter der Einwirkung von UV-Strahlung kann jeder bekannte UV-Initiator eingesetzt werden. Gebräuchliche UV-Initiatoren sind z.B.:

Die Initiatoren werden in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt, die in der Regel zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% liegen. Die Härtung wird mit UV-Strahlung von 250 bis 400 nm ausgelöst und kann beispielsweise mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erzeugt werden. Die für die

5

10

15

vollständige Aushärtung erforderliche Bestrahlungsdauer beträgt bei nicht-pigmentierten Überzügen je nach Schichtdicke 0,1 bis 10 sec. Pigmentierte Systeme erfordern eine wesentlich längere Bestrahlungsdauer. Die Härtung kann an Luft durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel und Bindemittel können nach Zugabe eines UV-Initiators ohne sonstige Zusätze zur Herstellung klarer Überzüge eingesetzt werden. Häufig werden sie mit anderen Bindemitteln kombiniert, vor allem mit solchen, die ebenfalls durch UV-Strahlung härtbar sind. Als Beispiele wurden bereits mehrwertige Acrylester genannt. Sie können aus einem bei der Herstellung der Oligomeren angewendeten Überschuß stammen oder nachträglich zugegeben werden. Auch andere radikalisch polymerisierbare hochsiedende monooder polyfunktionelle Monomere, die mit den Oligomeren mischbar sind, können mitverwendet werden, beispielsweise Alkoxyalkylacrylate oder Methylenbisacrylamid. Diese niedermolekularen Verbindungen haben viel niedrigere Viskositäten als die Oligomeren und können zur Einstellung der Viskosität der Gesamtmischung zugesetzt werden.

Durch Zusatz von Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen und/oder weiteren üblichen Hilfsstoffen erhält man Lacke, Druckfarben oder Beschichtungsmassen für viele Zwecke. Je nach den verwendeten Zusätzen ergeben sie glänzende, halbmatte oder matte Überzüge.

Die neuen Oberzugs- und Bindemittel werden im allgemeinen in einer Schichtdicke von 0,5 bis 20 µm auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen und in der Regel unmittelbar danach gehärtet. Jede gebräuchliche Auftragstechnik ist anwendbar, z.B. Spritzen, Gießen, Tauchen, Walzenauftrag, Rakelauftrag oder

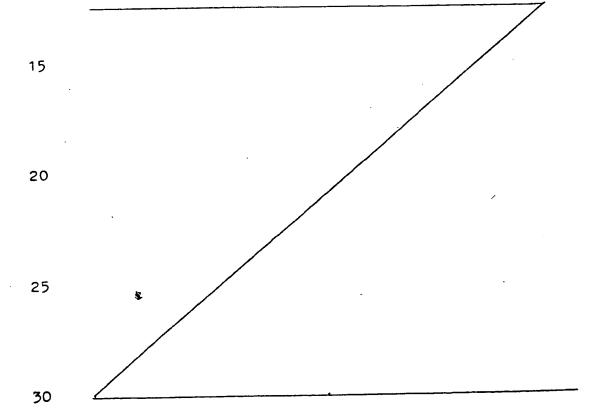
5

10

15

20

Drucken. Als Substrate kommen alle festen Werkstoffe in Betracht, insbesondere flächige Werkstoffe. Nach der Härtung sind geschlossene Überzüge häufig ziemlich spröde und eignen sich in diesem Falle vorwiegend für Substrate von begrenzter Biegsamkeit. Zu den geeigneten Substraten gehören unter anderem Metalle, wie Stahl, Aluminium oder Kupfer, insbesondere in Form von Blechen oder Folien, Holz in Form von Sperrholz, Furnieren oder Spanplatten, Papier, Karton, Pappe, Kunststoffe in Form von Tafeln, Formkörpern oder Folien, wo sie z.B. die Funktion einer Weichmachersperre erfüllen können.



5

Beispiel 1

296 g Trimethylolpropantriacrylat werden im Reaktionskolben vorgelegt und auf 50°C erhitzt. Schon während der Aufheizphase wird Schwefelwasserstoff zur Sättigung eingeleitet.

- Nach kontinuierlicher Zugabe von 0,56 g äthanolischer Natriumydroxidlösung als Katalysator nimmt die Absorption von Schwefelwasserstoff zu und die Reaktionstemperatur steigt über 60°C an.
- Der günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 53 und 55°C.
 Nach 3 4 Stunden sind 11,2 1 Schwefelwasserstoff umgesetzt.

 Das viskose Addukt wird noch 1 Stunde bei 70°C gerührt und nach Zugabe von 3 g 85 %iger Phosphorsäure im Wasserstrahlvaknum bei max. 70°C entgast.

15

Viskosität:

23.500 mPa s (23°C)

Geruch:

esterartig

Aussehen:

honiggelb, fast klar.

Schwefelgehalt:

4,5 %

20

Beispiel 2

Durchführung wie Beispiel 1.

Ansatz:

226 g 1,6-Hexandioldiacrylat

25

11,2 1 Schwefelwasserstoff

4,0 ml Triäthylamin

Viskosität:

18 sec im 4 mm-DIN-Becher (23°C)

Geruch:

geruchlos

Aussehen:

leicht gelb, klar

30

Schwefelgehalt:

6,0 %

Beispiel 3

Durchführung wie Beispiel 1.

Ansatz:

251 g Pentaerythrittetraacrylat (3,3

5

Acrylatgruppen pro Molekül)

9,0 1 Schwefelwasserstoff

4,5 ml Triäthylamin

Viskosität:

68.000 mPa s (23°C)

Geruch:

geruchlos

10 Aussehen:

farblos, klar

Schwefelgehalt:

3,8 %

Beispiel 4

200 g Trimethylolpropantriacrylat werden zusammen mit 0,4 ml
Triäthylamin vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 24,2 g
Pentaerythrit-tetrakis—merkaptoessigsäureester zugetropft.
Nach Erreichen der max. Reaktionstemperatur von 35°C wird
2 Stunden bei 50°C gerührt, anschließend 13 g 2-Hydroxypropylacrylat zusammen mit 0,4 ml Triäthylamin bei 50°C zugetropft
und anschließend noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Dem viskosen Produkt werden 0,8 g 85 %ige Phosphorsäure zugesetzt.

25 Viskosität

7.100 mPa s (23°C)

Aussehen:

braun, klar

Anwendungsbeispiele

Die nach den obigen Beispielen hergestellten Überzugs- und Beschichtungsmittel, ggf in Kombination mit anderen härtbaren Monomeren oder Pigmenten werden, soweit nachstehend nicht anders angegeben, mit 5 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, Benzildimethylketal als UV-Initiator versetzt und in einer Schichtdicke von etwa 10 µm auf Kunstdruckpapier aufgerakelt und beim Durchlaufen unter zwei Quecksilber-Hochdrucklampen mit einer Leistung von 80 Watt /cm gehärtet. Durch allmähliche Steigerung der Durchlaufgeschwindigkeit wird jeweils die höchste Geschwindigkeit (vmax) ermittelt, mit der noch trockene und harte Filme entstehen.

Beispiel 5: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1 $v_{max} = 100 \text{ m/min.}$

15 Beispiel 6: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
10 Teile Trimethylolpropantriacrylat.

 $v_{max} = 80 \text{ m/min.}$

Beispiel 7: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1
10 Teile 1,6-Hexandioldiacrylat

 $v_{max} = 60 \text{ m/min.}$

Beispiel 8: 90 Teile Oligomeres aus Beispiel 1 10 Teile 2-Hydroxypropylacrylat $v_{\rm max}$ = 70 m/min.

Beispiel 9: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 3 $v_{max} = 130 \text{ m/min.}$

Beispiel 10: 70 Teile Oligomeres aus Beispiel 3 30 Teile Trimethylolpropantriacrylat v_{max} =80 m/min.

Beispiel 11: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 4 $v_{max} = 100 \text{ m/min.}$

Beispiel 12: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1 10 Teile Gelbpigment (Irgalith Gelb BAW) Schichtdicke 2 - 4 µm

 $v_{max} = 90 \text{ m/min.}$

Beispiel 13: 100 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

10 Teile Blaupigment (Sandorinblau 2 GLS)

Schichtdicke 2 - 4 µm

Vmax = 60 m/min.

Beispiel 14: 50 Teile Oligomeres aus Beispiel 1

50 Teile Titandioxid

11 Teile UV-Initiatorsystem aus 2-Isopropylthioxanthon, Dimethylneopentanolamin

und Hydroxybenzophenon

Schichtdicke 1 - 2 μ m - v_{max} = 150 m/min Schichtdicke 15 - 20 μ m - v_{max} = 150 m/min.

Das in Beispiel 14 verwendete System aus einem Thioxanthonderivat, einem anderen üblichen UV-Initiator und einem sekundären oder tertiären Amin ist für hochpigmentierte Überzugsmassen besonders vorteilhaft.

25

5

15

0031397

Flüssiges, durch UV-Strahlung hartbares Derzugs- And Bindemittel

ecliponation of the control of the c

Patentansprüche

higherto UV-handenalse

1. Flüssiges, durch UV-Strahlung in Gegenwart eines UVInitiators härtbares Überzugs- und Bindemittel bestehend Committee

aus wenigstens einem Oligomeren der Formel

 $(CH_2 = CE - CO - O)_m RO - CO - C_2H_4 - (S - R')_n [S - C_2H_4 - CO - OR(O - CO - CH = CH_2)_m]_p$

worin n = 0 oder 1, pumer inter der 193 uft. Conditione
m und p ganze Zahlen von 1 bis 3 sind, mit der
Einschränkung, daß p = pⁿ ist,

usidus

R einen (m + 1)-wertigen aliphatischen Rest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

R' einen (p + 1)wertigen organischen Rest mit einem Molekulargewicht von 28 bis 600 bedeuten,

mit einem Doppelbindungsäquivalentgewicht von höchstens 500 und einem Molekulargewicht zwischen 370 und 1000.

2. Überzugs- umd Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekemnzeichnet, daß der organische Rest R' aus einem Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aus mehreren derartigen, untereinander durch Ather- oder Estergruppen verbundenen Resten besteht.

3. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzlichen Bestandteil einen UV-Initiator enthält.

4. Überzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche härtbare

peso equivo nte do doppio logene di al max 500

pero moleco

di 28 a 60

C2-C12

di volunta

(m+1)

Usidno

orquireo

di valuta ptl.

e un : pero molecolare

tna 370 e 1000.

30

5

10

15

20

Komponente hochsiedende radikalisch polymerisierbare Monomere enthält.

- 5. Oberzugs- und Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Viskosität von 5000 bis 70.000 mPa s bei 20°C.
- 6. Überzugs- und Bindemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als UV-Initiator eine Kombination aus einem Thioxanthon-Derivat, einem anderen üblichen UV-Initiator und einem sekundären oder tertiären Amin angewendet wird.
- 7. Verfahren zur Herstellung eines UV-härtbaren Überzugsund Bindemittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff oder ein mehrfunktionelles Merkaptan der Formel

worin R' und p die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines basischen Katalysators mit einem mehrfunktionellen Acrylester der Formel

$$(CH_2 = CH - CO - O)_{m+1}R$$
,

worin m und R die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umsetzt, wobei je Moläquivalent des an Schwefel gebundenen Wasserstoffs wenigstens ein Mol des mehrfunktionellen Acrylesters eingesetzt wird.

10

5

15

20



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 80104458.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER - ANMELDUNG (Int. Cl. ²)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments maßgeblichen Teile	mit Angabe, soweit erforderlich, der	betrifft Anspruch	
-,	<u></u>			
	DE - A1 - 2 533	125 (BAYER AG)	1,3,7	C 09 D 3/80
			,,5,,	C 08 L 33/14
l	+ Patentanspr Beispiel 1	üche; Seiten 1-4;		1
	Jordan .			C 08 F 20/38
	DD 31 3.727	AOC (DAVED AC)	1,3,7	
	DE - A1 - 2 737		1,3,7	
	+ Patentanspr Seite 7, Ze	üche; Seite 3 - ile 8; Beispiele +		
	_			
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
ļ				C 09 D
		*	:	C 08 L 33/00
1				C 08 F 20/00
ĺ				C 08 F 120/00
				Ì
				C 08 F 2/00
				<u>.</u> •
				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
				X: von besonderer Bedeutung
				A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarun
				P: Zwischenliteratur
				T: der Erfindung zugrunde
Í				liegende Theôrien oder Grundsätze
				E: kollidierende Anmeldung
1				D: in der Anmeldung angeführt
1				Dokument
1			-	L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
				&: Mitglied der gleichen Patent
х	Der vorliegende Recherchenberi	cht wurde für alle Patentansprüche erstel	lt.	familie, übereinstimmend Dokument
Recherche	nort	oschlußdatum der Recherche	Prüler	
	WIEN	15-01-981		PAMMINGER

THIS PAGE BLANK (USPTO)